



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

#2
Plw
6-28-02

In re application of : **Confirmation No. 2606**
Akihiro IMAI et al. : **Docket No. 2002_0280A**
Serial No. 10/082,216 : **Group Art Unit 1733**
Filed February 26, 2002 :

**SOLVENT-FREE TWO-COMPONENT
CURABLE ADHESIVE COMPOSITION**

CLAIM OF PRIORITY UNDER 35 USC 119

Assistant Commissioner for Patents,
Washington, DC 20231

Sir:

Applicants in the above-entitled application hereby claim the date of priority under the International Convention of Japanese Patent Application No. 52353/2001, filed February 27, 2001, as acknowledged in the Declaration of this application.

A certified copy of said Japanese Patent Application is submitted herewith.

Respectfully submitted,

Akihiro IMAI et al.

By Warren M. Cheek, Jr.
Warren M. Cheek, Jr.
Registration No. 33,367
Attorney for Applicants

WMC/dlk
Washington, D.C. 20006-1021
Telephone (202) 721-8200
Facsimile (202) 721-8250
April 23, 2002

RECEIVED
APR 25 2002
TC 1700



本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 2月27日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-052353

[ST.10/C]:

[JP2001-052353]

出 願 人

Applicant(s):

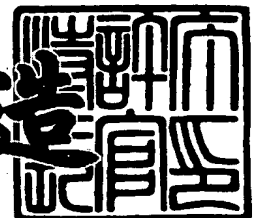
三井武田ケミカル株式会社

RECEIVED
APR 25 2002
TC 1700

2002年 4月 5日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2002-3024333

【書類名】 特許願

【整理番号】 P010023

【提出日】 平成13年 2月27日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09J175/04

【発明者】

【住所又は居所】 大阪市淀川区十三本町2丁目17番85号 武田薬品工業株式会社 化学品カンパニー内

【氏名】 今井 朗博

【発明者】

【住所又は居所】 大阪市淀川区十三本町2丁目17番85号 武田薬品工業株式会社 化学品カンパニー内

【氏名】 今村 和晃

【発明者】

【住所又は居所】 大阪市淀川区十三本町2丁目17番85号 武田薬品工業株式会社 化学品カンパニー内

【氏名】 森本 泰治

【特許出願人】

【識別番号】 000002934

【氏名又は名称】 武田薬品工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100090686

【弁理士】

【氏名又は名称】 鋸田 充生

【電話番号】 06-6361-6937

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009829

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0012765

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 2液硬化型無溶剤系接着剤組成物

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリオール成分（A）とポリイソシアネート成分（B）とを含む組成物であって、前記（A）成分及び（B）成分のうち少なくとも一方の成分が、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール及びポリウレタンポリオールからなる群より選択され、かつ常温で結晶性を示す少なくとも一種のポリオール成分を含み、かつ前記結晶性ポリオール成分を、前記（A）成分及び（B）成分の総量中3～50重量%の割合で含有する2液硬化型無溶剤系接着剤組成物。

【請求項2】 （A）成分と（B）成分とを混合した直後の70℃での粘度が100～1500 mPa・sであり、70℃で10分間保持した後の粘度の増加率が、混合直後の粘度に対して120%以下である請求項1記載の組成物。

【請求項3】 （A）成分と（B）成分とを混合した直後の70℃での粘度が100～1000 mPa・sであり、70℃で10分間保持した後の粘度の増加率が、混合直後の粘度に対して120%以下である請求項1記載の組成物。

【請求項4】 （A）成分及び（B）成分の総量中の芳香環濃度が0.2～2.8 mmol/gである請求項1記載の組成物。

【請求項5】 （A）成分が、芳香族ジカルボン酸及び脂肪族ジカルボン酸からなる群より選択された少なくとも1種が多塩基酸と、アルカンポリオール及びポリエーテルポリオールからなる群より選択された少なくとも1種のポリオール成分とから得られるポリエステルポリオールを少なくとも含有する請求項1記載の組成物。

【請求項6】 （A）成分が、さらに、アルカンポリオール及びポリエーテルポリオールからなる群より選択された少なくとも1種のポリオール成分を含有する請求項5記載の組成物。

【請求項7】 （B）成分が、下記（B1）成分及び（B2）成分からなる群より選択された少なくとも1種であって、末端に複数のイソシアネート基を有する請求項1記載の組成物。

(B 1) アルカンポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール及びポリウレタンポリオールから選択された少なくとも1種のポリオール成分と、ポリイソシアネートとの反応生成物

(B 2) ポリイソシネート誘導体

【請求項 8】 (B 1) 成分のポリイソシアネートが、芳香脂肪族ジイソシアネート及びビス(フェニルイソシアネート)類から選択された少なくとも一種である請求項 7 記載の組成物。

【請求項 9】 (B 1) 成分のポリイソシアネートが、キシリレンジイソシアネート及びジフェニルメタンジイソシアネートから選択された少なくとも一種である請求項 7 記載の組成物。

【請求項 10】 (B 2) 成分が、脂肪族ジイソシアネートの多量体、変性体、及び多量体の変性体からなる群より選択された少なくとも1種である請求項 7 記載の組成物。

【請求項 11】 (B 2) 成分が、ヘキサメチレンジイソシアネートの多量体、変性体、及び多量体の変性体からなる群より選択された少なくとも1種である請求項 7 記載の組成物。

【請求項 12】 結晶性ポリオール成分が、(i) 芳香族ジカルボン酸及び脂肪族ジカルボン酸から選択された少なくとも一種と、アルカンポリオール及びポリエーテルポリオールからなる群より選択された少なくとも1種のポリオール成分とから得られる数平均分子量 400~5000 のポリエステルポリオール、及び(ii) 数平均分子量 400~5000 のポリエーテルポリオールから選択された少なくとも一種を含有する請求項 1 記載の組成物。

【請求項 13】 さらに、消泡剤及び整泡剤から選択された少なくとも一種を含む請求項 1 記載の組成物。

【請求項 14】 接着性改良剤を含む請求項 1 記載の組成物。

【請求項 15】 接着性改良剤が、カップリング剤、リンの酸素酸及びエポキシ樹脂から選択された少なくとも一種である請求項 1 4 記載の組成物。

【請求項 16】 脂肪族ジカルボン酸を含む多塩基酸と、アルカンジオール及びポリエーテルジオールからなる群より選択された少なくとも1種のジオール

とから得られる数平均分子量400～4000の結晶性ポリエステルジオールを含むポリオール成分(A)と、ポリイソシアネート成分(B)とを含み、前記結晶性ポリエステルジオールを、前記(A)成分及び(B)成分の総量中3～45重量%の割合で含有する組成物であって、(A)成分と(B)成分とを混合した直後の70℃での粘度が200～1500 mPa・sであり、70℃で10分間保持した後の粘度の増加率が、混合直後の粘度に対して110%以下であり、かつ前記(A)成分及び(B)成分の総量中の芳香環濃度が0.4～2.6 mmol/gである2液硬化型無溶剤系接着剤組成物。

【請求項17】 ラミネート速度100m/分以上でラミネートするための請求項1記載の組成物。

【請求項18】 請求項1記載の組成物を用いて、複数のフィルムをラミネートする方法。

【請求項19】 少なくともポリアルキレンアリレート系樹脂フィルムを含む複数のフィルムをラミネートする請求項18記載の方法。

【請求項20】 ラミネート速度200m/分以上でラミネートする請求項19記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、2液硬化型無溶剤系接着剤及びこの接着剤を用いたラミネート方法に関し、更に詳しくは、食品や生活資材等の包装材料を製造するために有用な2液硬化型無溶剤系ラミネート用接着剤及びラミネート方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来から、各種プラスチックフィルム及び金属箔等を接着剤で貼り合わせたラミネート複合フィルムが包装用分野で広く使用されている。このラミネート用接着剤としては、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリウレタンポリオール又はこれらの任意の混合物と、有機ポリイソシアネート化合物とを配合した有機溶剤を含む2液硬化型接着剤が広く使用されている。

【0003】

しかし、近年、作業環境を改善するために溶剤の使用が規制されつつあり、ラミネート複合フィルムの製造においても、それに伴って、有機溶剤系接着剤から無溶剤系接着剤への移行が進んでいる。このような無溶剤系ラミネート用接着剤としては、ポリオール成分とポリイソシアネート成分とを配合した接着剤組成物が使用されている。

【0004】

無溶剤系接着剤組成物を用いたラミネート複合フィルムは、無溶剤型ラミネーターによって製造される。ラミネーターによるラミネート複合フィルムの製造方法を、図1を参照して説明する。

【0005】

通常、ポリオール成分とポリイソシアネート成分とは別々のタンク1, 2から供給され、ラミネーターの塗工部に至る前にミキサー3によって混合される。混合された接着剤4は、互いに反対方向に回転するドクターロール5とメタリングロール6との間に供給される。接着剤4はメタリングロール6からコーティングロール7に転移され、コーティングロール7と加圧ロール8との間に供給されたフィルム9に塗工される。接着剤が塗工されたフィルム9と他のフィルム10は、ラミロール11とニップロール12との間に供給され、フィルム9の塗工面とフィルム10とが貼り合わされ、巻き取り機により巻き取られて二層構造のラミネート複合フィルム13が作製される。また、必要に応じて、同様の操作で三層以上のラミネート複合フィルムを作製する場合もある。尚、ドクターロール5、メタリングロール6、コーティングロール7の塗工部分の形状は装置によって異なり、この図は一例である。

【0006】

従来の無溶剤系接着剤では、ラミネート条件によっては、塗工面の荒れや接着剤の膜厚の不均一性に起因する外観不良が発生し易い。特に、高速でラミネートしたり、腰（剛性）の強いフィルム、例えば、ポリエチレンテレフタレートフィルムなどをラミネートすると、外観不良が生じ易い。従って、低速度（例えば、ラミネート速度100m/分以下）で塗工する必要などが生じ、作業効率が悪く

なる。

【0007】

また、従来の無溶剤系接着剤では、ラミネーターでラミネートする場合、ドクターロール5とメタリングロール6との間に溜まっている接着剤9が泡を嚙むことが多く、この泡がそのままフィルムに転写されてラミネートされ、ラミネート複合フィルムの初期外観を低下させることが多い。

【0008】

また、通常、ラミネート複合フィルムは、ラミネート後、イソシアネート基とヒドロキシル基との反応を促進させると共に、接着剤をフィルムになじませるために、30～60℃で1日以上加温（以下、エージングと称する）させることが多い。しかし、ラミネート直後の外観が悪くて、エージング後の外観と大きくかけ離れていると、エージングによる最終製品としてのラミネート複合フィルムの品質（外観）をラミネート直後に判断（想像）できない。更には、ラミネート速度を速くすると、生成した泡が大きいまま残り、エージング後も部分的に泡が消えずに残るため、外観不良になる場合もある。

【0009】

一方、このような問題を解決するために、接着剤の粘度を低下させると、無溶剤系接着剤では、塗布量や初期接着力が粘度に依存するため、塗布量の確保が困難になったり、初期接着力が確保できなくなるため、かすれによる外観不良や、ラミネート複合フィルムにトンネリング（浮き）が発生したり、三層以上のラミネートを行う場合にデラミネーションを起こし易い。

【0010】

特開平11-181393号公報には、結晶性ポリマーポリオールなどのヒドロキシル基含有化合物と、イソシアネート基含有化合物とからなり、両者の混合物が固体又は半固体状である無溶剤2液硬化型接着剤組成物が開示されている。しかし、この接着剤組成物を用いても、高速で腰の強いフィルムをラミネートすると、複合フィルムの外観は低下する。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、外観に優れたラミネート複合フィルムを簡便に効率よく製造できる2液硬化型無溶剤系接着剤及びラミネート方法を提供することにある。

【0012】

本発明の他の目的は、高い初期接着力が発現する2液硬化型無溶剤系接着剤及びラミネート方法を提供することにある。

【0013】

本発明のさらに他の目的は、高速でラミネートしたり、ポリエチレンテレフタレートなどの剛性の高いフィルムをラミネートしても、ラミネート直後及びエージング後共に良好な外観のラミネート複合フィルムを製造できる2液硬化型無溶剤系接着剤及びラミネート方法を提供することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記課題を解決するため鋭意検討した結果、ポリオール成分及び／又はポリイソシアネート成分として、特定の結晶性ポリオール成分を特定の割合で含有する成分を用いると、初期接着力が高く、高速ラミネートしても外観に優れたラミネート複合フィルムが簡便に製造できることを見出し、本発明を完成した。

【0015】

すなわち、本発明の2液硬化型無溶剤系接着剤組成物は、ポリオール成分(A)とポリイソシアネート成分(B)とを含む組成物であって、前記(A)成分及び(B)成分のうち少なくとも一方の成分が、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール及びポリウレタンポリオールからなる群より選択され、かつ常温で結晶性を示す少なくとも一種のポリオール成分を含み、前記結晶性ポリオール成分を、前記(A)成分及び(B)成分の総量中3～50重量%(特に3～45重量%)の割合で含有する。前記組成物は、(A)成分と(B)成分とを混合した直後の70℃での粘度が100～1500 mPa・s(例えば、200～1500 mPa・s)程度であり、70℃で10分間保持した後の粘度の増加率が、混合直後の粘度に対して120%以下(例えば

、110%以下)である。また、前記(A)成分及び(B)成分の総量中の芳香環濃度は、0.2~2.8mmol/g(特に0.4~2.6mmol/g)であってよい。

【0016】

前記組成物において、(A)成分は、芳香族ジカルボン酸、脂肪族ジカルボン等の多塩基酸と、アルカンポリオール、ポリエーテルポリオール等のポリオール成分とから得られるポリエステルポリオールで構成してもよい。(A)成分の数平均分子量は400~5000(例えば、400~4000)程度であってよい。(A)成分は、更に、アルカンポリオール、ポリエーテルポリオール等を含含有していてもよい。(B)成分は、末端に複数のイソシアネート基を有しており、ポリオール成分(アルカンポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリウレタンポリオール等)と、ポリイソシアネート[芳香脂肪族ジイソシアネートやビス(フェニルイソシアネート)類等]との反応生成物(B1)、ポリイソシアネート(脂肪族ジイソシアネートなど)の誘導体(B2)等であってよい。

【0017】

前記結晶性ポリオール成分は、(i)芳香族ジカルボン酸及び脂肪族ジカルボン酸から選択された少なくとも一種と、アルカンポリオール及びポリエーテルポリオールからなる群より選択された少なくとも1種のポリオール成分とから得られるポリエステルポリオール、及び(ii)ポリエーテルポリオールから選択された少なくとも一種で構成できる。これらの結晶性ポリオール成分の数平均分子量400~4000程度であってよい。また、前記組成物は、消泡剤及び/又は整泡剤、接着性改良剤(カップリング剤、リンの酸素酸、エポキシ樹脂等)等を含んでいてもよい。

【0018】

前記組成物は、高速(例えば、ラミネート速度100m/分以上)でラミネートしても複合フィルムの外観を損なうことがない。また、前記組成物は、腰の強いフィルム(特に、ポリアルキレンアアリーレート系樹脂フィルムを含む複数のフィルム)をラミネートしても、高品質の複合フィルムを得ることができる。

【0019】

本発明には、前記組成物を用いて、複数のフィルムをラミネートする方法も含まれる。

【0020】

【発明の実施の形態】

〔（A）ポリオール成分〕

ポリオール成分としては、アルカンポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリウレタンポリオール等が例示できる。

【0021】

アルカンポリオールとしては、例えば、アルカンジオール（エチレングリコール、プロピレングリコール、1，4-ブタジオール、1，3-ブタジオール、1，2-ブタジオール、2-メチル-1，3-プロパジオール、1，5-ペンタジオール、3-メチル-1，5-ペンタジオール、2，2，4-トリメチルペンタン-1，3-ジオール、1，6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、1，5-ヘプタジオール、1，7-ヘプタジオール、3，3'-ジメチロールヘプタン、1，8-オクタジオール、1，9-ノナンジオール、1，10-デカンジオール、1，11-ウンデカンジオール、1，12-ウンデカンジオール、12-ヒドロキシステアリルアルコール、水添ダイマージオール等の C_{2-40} アルカン又は脂肪族低分子ジオール）、芳香族ジオール（例えば、ビスフェノールA、ビスヒドロキシエチルテレフタレート、カテコール、レゾルシン、ハイドロキノン、1，3-又は1，4-キシリレンジオール等）、脂環族ジオール（例えば、水添ビスフェノールA、水添キシリレンジオール、シクロヘキサジオール、シクロヘキサジメタノール等）、一分子中に3つ以上のヒドロキシル基を有するポリオール（グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール等）等が挙げられる。これらのアルカンポリオールのうち、エチレングリコール、プロピレングリコール、1，3-ブタジオール、1，4-ブタジオール、ネオペンチルグリコール、1，6-ヘキサジオール等の C_{2-10} アルキレンジオー

ル、特に C_{2-6} アルキレンジオールが好ましい。

【0022】

ポリエーテルポリオールとしては、アルキレンオキシドの単独又は共重合体 [C_{2-5} アルキレンオキシド (エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、テトラヒドロフラン、3-メチルテトラヒドロフラン、オキタセン化合物等の C_{2-5} のアルキレンオキシド) の単独又は共重合体]、ビスフェノールA又は水添ビスフェノールAのアルキレンオキシド付加体等が挙げられる。アルキレンオキシドの単独重合体には、例えば、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリトリメチレンエーテルグリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール等が含まれる。これらのポリエーテルポリオールのうち、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ジトリメチレンエーテルグリコール、トリトリメチレンエーテルグリコール、ポリトリメチレンエーテルグリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール等のポリ C_{2-4} アルキレングリコールが好ましい。

【0023】

ポリエステルポリオールとしては、慣用のエステル化反応、すなわち、多塩基酸と、前記アルカンポリオール及び／又は前記ポリエーテルポリオールとの縮合反応や、多塩基酸のアルキルエステルと、前記アルカンポリオール及び／又は前記ポリエーテルポリオールとのエステル交換反応、ラクトンと、前記アルカンポリオール、前記ポリエーテルポリオール及び多塩基酸のうちの少なくとも1種との開環重合反応等により得られるポリエステルポリオールが挙げられる。

【0024】

多塩基酸又はそのアルキルエステルには、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、コルク酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、ダイマー酸等の脂肪族多価カルボン酸 [例えば、 C_{4-30} (好ましくは C_{4-12}) 脂肪族ジカルボン酸などの脂肪族ジカルボン酸]、ヘキサヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸等の脂環式ジカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ト

リメリット酸、ピロメリット酸等の芳香族多価カルボン酸（特に芳香族ジカルボン酸）、もしくはこれらのジアルキルエステル（例えば、 C_{1-6} アルキルエステル）等が含まれる。

【0025】

ラクトンには、例えば、 ϵ -カプロラクトン、 δ -バレロラクトン、 β -メチル- δ -バレロラクトン等の C_{3-14} ラクトンが含まれる。

【0026】

ポリカーボネートポリオールとしては、前記アルカンポリオール、前記ポリエーテルポリオール、前記ポリエステルポリオール等から選択された少なくとも一種と、短鎖ジアルキルカーボネート（例えば、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等の C_{1-4} アルキルカーボネート等）との反応により得られるポリカーボネートジオールなどが挙げられる。

【0027】

ポリウレタンポリオールとしては、前記アルカンポリオール、前記ポリエーテルポリオール、前記ポリエステルポリオール、前記ポリカーボネートポリオール等から選択された少なくとも一種と、ポリイソシアネートとの反応により得られるポリウレタンポリオールなどが挙げられる。

【0028】

ポリイソシアネートとしては、ポリウレタンの製造に通常用いられるポリイソシアネート単量体及びその誘導体が使用できる。

【0029】

ポリイソシアネート単量体には、例えば芳香族ジイソシアネート、芳香脂肪族ジイソシアネート、脂環族ジイソシアネート、脂肪族ジイソシアネート等が含まれる。これらのポリイソシアネート単量体は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0030】

芳香族ジイソシアネートとしては、例えば、 m -又は p -フェニレンジイソシアネートもしくはその混合物、2,4-又は2,6-トリレンジイソシアネートもしくはその混合物（TDI）、4,4'-、2,4'-又は2,2'-ジフェ

ニルメタンジイソシアネートもしくはその混合物(MDI)、4, 4'-トルイジンジイソシアネート(TODI)、4, 4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート(NDI)等が例示できる。これらの芳香族ジイソシアネートは、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0031】

芳香脂肪族ジイソシアネートとしては、例えば、1, 3-又は1, 4-キシリレンジイソシアネートもしくはその混合物(XDI)、1, 3-又は1, 4-テトラメチルキシリレンジイソシアネートもしくはその混合物(TM XD I)、 ω , ω' -ジイソシアネート-1, 4-ジエチルベンゼン等が例示できる。これらの芳香脂肪族ジイソシアネートは、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0032】

脂環族ジイソシアネートとしては、例えば、1, 3-シクロペンテンジイソシアネート、1, 4-シクロヘキサンジイソシアネート、1, 3-シクロヘキサンジイソシアネート、3-イソシアネートメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート(イソホロンジイソシアネート; IPDI)、4, 4'-、2, 4'-又は2, 2'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートもしくはその混合物(水添MDI)、メチル-2, 4-シクロヘキサンジイソシアネート、メチル-2, 6-シクロヘキサンジイソシアネート、1, 3-又は1, 4-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサンもしくはその混合物(水添XDI)等が例示できる。これらの脂環族ジイソシアネートは、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0033】

脂肪族ジイソシアネートとしては、例えば、トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、ペンタメチレンジイソシアネート、1, 2-, 2, 3-又は1, 3-ブチレンジイソシアネート、2, 4, 4-又は2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等が例示できる。これらの脂肪族ジイソシアネートは、単独で又

は二種以上組み合わせて使用できる。

【0034】

ポリイソシアネート単量体の誘導体としては、例えば、前記ポリイソシアネート単量体の多量体（2量体、3量体、5量体、7量体等）、ウレタン変性体（例えば、前記ポリイソシアネート単量体又は多量体におけるイソシアネート基の一部をモノオールやポリオールで変性又は反応したウレタン変性体など）、ピウレット変性体（例えば、前記ポリイソシアネート単量体と水との反応により生成するピウレット変性体など）、アロファネート変性体（例えば、前記ポリイソシアネート単量体と、モノオール又はポリオール成分との反応より生成するアロファネート変性体など）、ウレア変性体（例えば、前記ポリイソシアネート単量体とジアミンとの反応により生成するウレア変性体など）、オキサジアジントリオン（例えば、前記ポリイソシアネート単量体と炭酸ガス等との反応により生成するオキサジアジントリオンなど）等が例示できる。これらの誘導体は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0035】

尚、ポリオール成分としてポリウレタンポリオールを使用する場合、ポリオール成分のヒドロキシル基に対するポリイソシアネート成分のイソシアネート基の当量比（NCO/OH）が1未満の末端ヒドロキシポリウレタンが使用できる。

【0036】

これらのポリオール成分は、同種又は異種の成分を、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0037】

（A）ポリオール成分としては、これらのポリオール成分のうち、芳香族ジカルボン酸（特にイソフタル酸、テレフタル酸等のジカルボン酸）もしくはこれらのジアルキルエステル及び脂肪族ジカルボン酸（特に直鎖状ジカルボン酸）から選択された少なくとも1種の多塩基酸と、前記アルカンポリオール及び前記ポリエーテルポリオールから選択された少なくとも1種のポリオールとから得られるポリエステルポリオールを少なくとも含有しているのが好ましい。これらの多塩基酸やポリオールは、それぞれ単独で又は二種以上組み合わせて使用してもよく

、ポリエステルポリオール自体も、単独で又は二種以上組み合わせて使用してもよい。

【0038】

中でも、ポリオール成分中のポリエステルポリオールとしては、アジピン酸、テレフタル酸、テレフタル酸ジアルキルエステル、イソフタル酸等の多塩基酸と、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール等のポリオール成分とから得られるポリエステルポリオールが特に好ましい。

【0039】

(A) ポリオール成分として、更に、アルカンポリオール（好ましくは1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール等の C_{2-6} アルキレンジオール等）及び／又はポリエーテルポリオール（好ましくはジエチレングリコールなどのポリ C_{2-4} アルキレングリコール）を更に含有したポリオール成分も好ましい。ポリエステルポリオールと、アルカンポリオール及び／又はポリエーテルポリオールとの割合（重量比）は、前者／後者＝99／1～10／90、好ましくは95／5～20／80、さらに好ましくは90／10～30／70程度である。

【0040】

尚、(A) ポリオール成分中には、結晶性ポリオール成分が含まれていてもよいし、含まれていなくてもよい。(A) ポリオール成分に結晶性ポリオール成分が含まれていない場合には、(B) ポリイソシアネート成分に含まれていて、かつ(A) 成分及び(B) 成分の総量中の結晶性ポリオール成分が3～50重量%であればよい。また、(A) ポリオール成分自体も、結晶性であってもよいし、非結晶性であってもよい。

【0041】

結晶性ポリオール成分としては、常温（15～25℃程度）で結晶性を示すポリオール、例えば、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリウレタンポリオール等が含まれる。好ましい結晶性ポリオール成分は、結晶性ポリエステルポリオール、結晶性ポリエーテルポリオール等である。結晶性ポリオール成分は、常温以下でも結晶性を示す。

【0042】

結晶性ポリエステルポリオールは、通常、芳香族ジカルボン酸（例えば、テレフタル酸、イソフタル酸等の芳香族ジカルボン酸）もしくはこれらのジアルキルエステル及び脂肪族ジカルボン酸（例えば、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、コルク酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、ダイマー酸等の脂肪族ジカルボン酸）から選択された多価（ジ）カルボン酸と、前記アルカンポリオール及び前記ポリエーテルポリオールから選択されたポリオールとから得られる。これらの結晶性ポリエステルポリオールのうち、 C_{4-12} 脂肪族ジカルボン酸（特に、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸等の直鎖状 C_{6-10} 脂肪族ジカルボン酸）と、アルカンジオール（特に、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール等の対称型又は直鎖状 C_{2-6} アルカンジオール）及びポリエーテルジオール（例えば、ポリエチレングリコール、ポリトリメチレンエーテルグリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール等の対称型又は直鎖状ポリ C_{2-4} アルキレングリコール）から選択されたポリオールとから得られるポリエステルポリオールが特に好ましい。これらのジカルボン酸、ポリオールは、それぞれ、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0043】

結晶性ポリエーテルポリオールとしては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリトリメチレンエーテルグリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール等が使用される。これらの結晶性ポリエーテルポリオールのうち、ポリテトラメチレンエーテルグリコールが特に好ましい。

【0044】

結晶性ポリオール成分の数平均分子量は、400～5000、好ましくは400～4000、さらに好ましくは450～3000程度である。

【0045】

〔(B) ポリイソシアネート成分〕

ポリイソシアネート成分としては、前記ポリイソシアネート単量体及びその誘導体、末端イソシアネート基含有オリゴマー等が例示できる。

【0046】

ポリイソシアネート単量体の誘導体としては、前記ポリイソシアネート単量体の誘導体のうち、特に、前記ポリイソシアネート単量体の多量体（2量体、3量体、5量体、7量体等）、イソシアネート基の一部をモノオール（ ϵ -ブタノールなどの C_{1-6} アルコール）やポリオール（アルカンジオール、ポリオキシアルキレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン等のポリオール）で変性又は反応した多量体、ビウレット変性体、アロファネート変性体を含む成分が好ましい。

【0047】

末端イソシアネート基含有オリゴマーには、ポリオール成分と、前記ポリイソシアネート単量体及び／又はその誘導体との反応生成物が含まれ、ポリオール成分としては、前記アルカンポリオール（エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン等）、前記ポリエーテルポリオール（ジエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等）、前記ポリエステルポリオール、前記ポリカーボネートポリオール、前記ポリウレタンポリオール等が使用できる。これらのポリオール成分は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0048】

尚、前記末端イソシアネート基含有オリゴマーは、ポリオール成分のヒドロキシル基に対するポリイソシアネート成分のイソシアネート基の当量比（ NCO/OH ）が1を超えていればよく、好ましくは1.2～5、さらに好ましくは1.3～4（例えば、1.4～3）程度であればよい。

【0049】

これらのポリイソシアネート成分のうち、（B1）前記ポリオール成分と前記ポリイソシアネートとの反応生成物や（B2）前記ポリイソシアネート誘導体が好ましく、前記ポリオール成分と、芳香脂肪族ジイソシアネート（特にXDI）及び／又はビス（フェニルイソシアネート）類（例えば、ビス（4-イソシアナトフェニル） C_{1-6} アルカンやビス（4-イソシアナトフェニル）エーテル等、特にMDI）との反応生成物や、脂肪族ジイソシアネート（特にHDI）の誘導

体等が特に好ましい。さらに、脂肪族ジイソシアネートの誘導体としては、イソシアヌレート環（トリアジン環）、ピウレット骨格、アロファネート骨格を有する脂肪族ジイソシアネートが特に好ましい。

【0050】

常温で結晶性を有するポリイソシアネート成分としては、前記結晶性ポリオール成分と、前記ポリイソシアネート成分との反応生成物などが例示できる。

【0051】

これらのイソシアネート成分は、同種又は異種で、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0052】

[2液硬化型無溶剤系接着剤組成物]

前記（A）成分と前記（B）成分とを配合することにより、本発明の2液硬化型無溶剤系接着剤組成物を得ることができる。この組成物は（A）成分と（B）成分とを混合した状態で前記結晶性ポリオール成分を含み、この組成物を用いてラミネート複合フィルムを製造すると、ラミネート直後の初期接着力及び外観が良好になる。

【0053】

結晶性ポリオール成分は、（A）及び（B）成分のいずれかに含まれていればよく、両方の成分に含まれていてもよい。また、結晶性ポリオール成分は、イソシアネート基などの他の成分と反応した状態で含まれていてもよい。さらに、（A）成分及び（B）成分自体が結晶性を示さなくても、前記結晶性成分が含まれていればよく、また、非結晶性ポリオール成分と、ポリイソシアネート（例えば、MDIやHDI等）との反応生成物が結果的に結晶性を示してもよい。

【0054】

結晶性ポリオール成分の割合は、（A）成分及び（B）成分の総量中3～50重量%、好ましくは3～45重量%、さらに好ましくは5～40重量%（特に10～40重量%）程度の割合で含有する。結晶性ポリオールの含有量が多すぎると、ラミネート直後の外観不良が解消せず、そのままエージング後にも残ったり、かえって悪くなることがある。逆に、結晶性ポリオール成分の含有量が少ない

場合には、結晶性ポリオール成分の効果が表れず、良好な初期外観のラミネート複合フィルムが得られなくなり、良好な初期接着力も有さなくなる。

【0055】

特に、結晶性ポリオール成分を組成物中に25重量%以上含み、かつ後述する粘度に関する条件を満たしていると、接着剤の形態に限定されることなく、あらゆるフィルム構成において、高速ラミネートでも、ラミネート直後に非常に良好な外観のラミネート複合フィルムが得られる。

【0056】

本発明の組成物は、(A)成分と(B)成分とを混合した直後の70℃での粘度が100~1500mPa・s、好ましくは200~1500mPa・s、更に好ましくは300~1500mPa・s程度である。後述する消泡剤及び/又は整泡剤を用いない場合は、1000mPa・s以下(例えば、100~1000mPa・s、好ましくは200~1000mPa・s、さらに好ましくは300~1000mPa・s程度)が好ましい。粘度が高くなると、特に腰(剛性)の強いフィルムを含むラミネート複合フィルムの製造において初期外観及びエージング後の外観が悪くなることがある。一方、粘度が低すぎると、初期凝集力が弱くなり、デラミネーションを起こす虞がある。尚、本発明において、(A)成分と(B)成分とを混合した直後の粘度とは、均一混合後2分以内の粘度を意味する。

【0057】

本発明の組成物は、(A)成分と(B)成分との混合物を70℃で10分間保持したときの粘度の増加率が、混合直後の粘度に対して120%以下(5~120%程度)、好ましくは110%以下(10~110%程度)、さらに好ましくは105%以下(20~105%程度)である。粘度の増加率が高すぎると、(A)、(B)両成分の反応が速すぎて、初期の外観がそのままエージング後にも現れることが多くなり、外観不良になる虞がある。

【0058】

本発明の組成物において、(A)成分及び(B)成分の総量中の芳香環濃度は0.2~2.8mmol/g、好ましくは0.4~2.6mmol/g、さらに

好ましくは0.6~2.6 mmol/g程度の範囲である。芳香環濃度が高すぎると、接着剤が硬くなり過ぎて、ラミネート直後及びエージング後の外観が低下し、芳香環濃度が低すぎると、接着剤の凝集力が低下して、ラミネートするフィルムの組合せによってはデラミネーションを起こす虞がある。

【0059】

(A)成分と(B)成分との配合割合は、(A)成分のヒドロキシル基に対する(B)成分のイソシアネート基の当量比(NCO/OH)が、0.4~20、好ましくは0.5~10、さらに好ましくは0.5~5程度となる範囲から選択できる。

【0060】

〔添加剤〕

本発明の2液硬化型無溶剤系接着剤組成物は、消泡剤や整泡剤を含有してもよい。無溶剤系接着剤を無溶剤型ラミネーターでラミネートすると、塗工時に泡が混入し、ラミネート複合フィルムにドット状の濡れていない部分ができ、エージング後も消えずに残り、外観不良となる場合がある。消泡剤を添加すると、このような泡が生成するのを防止でき、初期外観及び結果としてエージング後の外観を向上できる。また、整泡剤の添加によって、泡を均一に微細化でき、初期外観及び結果としてエージング後の外観を向上できる。尚、消泡剤及び整泡剤は、(A)成分と(B)成分とを混合した直後の70℃での粘度が1000 mPa・sを超える場合に添加すれば効果的である。

【0061】

消泡剤及び整泡剤は、接着剤組成物に均一に分散又は混合できればよく、特に限定されないが、消泡剤としては、例えば、シリコーン油（高分子量ポリジメチルシロキサン）や変性シリコーン油（アミノ基導入シリコーン油、（ポリ）オキシアルキレン基導入シリコーン油、カルボキシル基導入シリコーン油等）等のシリコーン系消泡剤、ノニオン界面活性剤（ポリオキシエチレン C_{1-22} アルキルエーテル、ポリオキシエチレン C_{1-22} アルキルフェニルエーテル等）、灯油・鉱物油類等が例示できる。

【0062】

整泡剤としては、低分子量ポリジメチルシロキサン、 C_{1-10} アルコール（エチルアルコール、イソプロピルアルコール、オクチルアルコール等）、脂環族アルコール（シクロヘキサノールなど）、多価アルコール（エチレングリコール、プロピレングリコール等）、不飽和脂肪族アルコール（アセチレングリコールなど）等が例示できる。

【0063】

これらの消泡剤及び整泡剤のうち、通常、シリコーン油や変性シリコーン油が使用される。これらの消泡剤及び整泡剤は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0064】

消泡剤及び／又は整泡剤の割合は、通常、（A）成分100重量部に対して、0.001～1重量部、好ましくは0.003～0.5重量部、さらに好ましくは0.005～0.5重量部程度である。消泡剤及び／又は整泡剤が少なすぎると、消泡又は整泡効果が十分に現れず、逆に多すぎると、接着剤塗工時に濡れ不良を生じ、ラミネート複合フィルムの外観不良を招く虞がある。

【0065】

本発明の組成物は、接着性改良剤を含有してもよい。接着性改良剤としては、カップリング剤（シランカップリング剤、チタンカップリング剤、特にシランカップリング剤）、リンの酸素酸（オルトリン酸、メタリン酸、ポリリン酸等）又はその誘導体、エポキシ樹脂等が例示できる。これらの接着性改良剤は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0066】

シランカップリング剤は、少なくともアルコキシシリル基（特に C_{1-2} アルコキシシリル基）を有し、イソシアネート基、重合性基（例えば、ビニル基、（メタ）アクリロイル基等）、グリシジル基（エポキシ基を含む）、カルボキシ基、N-置換アミノ基等の官能基を有していてもよい。

【0067】

エポキシ樹脂としては、グリシジルエーテル型エポキシ樹脂（ビスフェノールA型、F型、AD型等のビスフェノール型エポキシ樹脂、含ブロムエポキシ樹脂

、フェノール及びクレゾール型エポキシ樹脂等）、環状脂肪族エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、複素環式エポキシ樹脂等が例示でき、通常、ビスフェノール型エポキシ樹脂（特にビスフェノールA型エポキシ樹脂）が使用される。

【0068】

これらの接着性改良剤の割合は、通常、（A）成分100重量部に対して、それぞれ、0.001～5重量部、好ましくは0.01～5重量部、さらに好ましくは0.03～3程度である。尚、接着性改良剤の総量も前記範囲から選択できる。接着性改良剤の割合が少なすぎると、接着性を大きく改善できない。多すぎると、接着性改良剤が低分子量の場合、例えば、プラスチックフィルムと金属箔とのラミネート物では、接着性改良剤だけでなく、接着性改良剤と共に接着剤も金属箔のピンホールを通過し、ラミネート複合フィルムでブロッキングが発生し易くなる。

【0069】

本発明の組成物は、硬化反応を調節するための触媒を含んでいてもよいが、ヒドロキシル基とイソシアネート基との反応を過度に促進する触媒（例えば、ジブチルチンジラウレート等の錫系触媒等）は、（A）成分及び（B）成分の組成物の前記粘度増加率が120%を超えない範囲で添加する必要がある。

【0070】

さらに、他の添加剤として、塗工性改良剤、レベリング剤、酸化防止剤や紫外線吸収剤等の安定剤、可塑剤、界面活性剤、充填剤、着色顔料、有機又は無機微粒子等を添加してもよい。

【0071】

〔ラミネート方法〕

本発明の2液硬化型無溶剤系接着剤組成物は、プラスチックフィルム及び金属箔等のフィルムを任意の組み合わせでラミネートするのに有用である。特に、本発明の接着剤組成物は、高い接着力を有し、高速でラミネートしても良好な外観のラミネート複合フィルムを得ることができる。従って、本発明の接着剤組成物は、ラミネート速度100m/分以上（例えば、100～500m/分程度）、

好ましくはラミネート速度150m/分以上（例えば、150～400m/分程度）、さらに好ましくは200m/分以上（例えば、200～350m/分程度）の高速ラミネートに用いるのに適している。

【0072】

プラスチックフィルムとしては、例えば、オレフィン系重合体（例えばポリエチレン、ポリプロピレン等）、ポリエステル系重合体〔例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート等のポリアルキレンアリレートや、アルキレンアリレート単位を50重量%、好ましくは60重量%、さらに好ましくは75重量%以上有するコポリエステル等〕、ポリアミド系重合体（例えばナイロン6、ナイロン66等）、ビニル系重合体（例えば、ポリ塩化ビニル、エチレン-酢酸ビニル共重合体等）、ポリビニルアルコール系重合体（ポリビニルアルコール、エチレン-ビニルアルコール共重合体等）で構成されるフィルムなどが挙げられる。

【0073】

プラスチックフィルムには、プラスチックフィルムの少なくとも一方の面に無機質層が形成されたフィルムも含まれる。この無機質層は、蒸着やスパッタリング等で形成されていてもよい。無機質層を構成する無機物としては、例えば、マグネシウムなどの周期表第2A族元素、チタン、ジルコニウム、金等の周期表遷移金属元素、亜鉛などの周期表第2B族元素、アルミニウム、インジウム等の周期表第3B族元素、ケイ素、スズ等の周期表第4B族元素等の単体、又はこれらの元素を含む無機化合物（酸化物、ハロゲン化物、炭化物、窒化物等）が例示できる。これらの無機物のうち、アルミニウムや金属酸化物〔酸化スズ、酸化アルミニウム（アルミナ）、酸化インジウム、又はこれらの複合酸化物〕、ケイ素酸化物〔一酸化ケイ素、二酸化ケイ素（シリカ）等〕等が好ましく、特にアルミニウム、アルミナ、シリカ単独や、シリカ及びアルミナを蒸着したフィルムが好ましい。また、無機質層は、透明であってもよい。無機質層の厚みは、100～3000オングストローム、好ましくは200～2000オングストローム、さらに好ましくは300～1500オングストローム程度である。

【0074】

また、プラスチックフィルムは、各種共押出フィルム及び前記プラスチックフィルム同士を予め他の接着剤で貼り合わせた積層フィルムであってもよい。

【0075】

さらに、フィルムには、ガスバリア性樹脂層、例えば、エチレンービニルアルコール共重合体、塩化ビニリデン系共重合体によるコーティング又はラミネート層を形成してもよい。また、ヒートシール層、帯電防止層、滑性層、ブロッキング防止層等を形成してもよい。

【0076】

これらのプラスチックフィルムは、未延伸フィルム（未延伸ポリエチレン、ポリプロピレン等）であってもよく、一軸又は二軸延伸フィルム（二軸延伸ポリプロピレン、ポリアルキレンテレフタレート、ナイロン等）であってもよい。

【0077】

プラスチックフィルムの表面（接着剤組成物の塗布面又は非塗布面）は、コロナ放電処理等の表面処理を施してもよく、アンカーコート剤などのプライマー層を形成してもよい。また、プラスチックフィルムには印刷が施されていてもよい。

【0078】

プラスチックフィルムの厚みは、通常、1～200 μm （例えば、5～200 μm ）、好ましくは5～150 μm 、さらに好ましくは10～100 μm （例えば、10～50 μm ）程度である。

【0079】

金属箔としては、例えば、延展性金属箔（アルミニウム箔、金箔等）が挙げられる。金属箔の厚みは、5～100 μm 、好ましくは5～50 μm 、さらに好ましくは5～20 μm 程度である。

【0080】

本発明の接着剤組成物は、少なくとも2つのフィルムをラミネートすればよく、3以上の複数のフィルムを用いる場合には、全てのフィルムをラミネートしてもよい。

【0081】

さらに、ラミネート工程において、ベースフィルム（第1のフィルム）に接着剤組成物が塗布された塗布面には、第2のフィルム（プラスチックフィルム又は金属箔）を非溶融状態又は溶融状態で供給し、ベースフィルムと第2のフィルムとをラミネートしてもよい。第2のフィルムとしては、通常、ベースフィルムと異なる機能を有するフィルムが使用される場合が多く、例えば、ベースフィルムが、ポリエチレンテレフタレートなどの C_{2-4} アルキレンアリレート系樹脂フィルムである場合、第2のフィルムは、ポリオレフィン系樹脂フィルム（ポリエチレン、ポリプロピレン系樹脂フィルム等）、ポリアミド系樹脂フィルム、ポリビニルアルコール系樹脂フィルム、金属箔等であってもよく、第2のフィルムは無機蒸着層を形成していてもよく、延伸又は未延伸フィルムであってもよい。さらに、第2のフィルムは、ヒートシール性フィルム（例えば、ポリエチレン系樹脂フィルム、無延伸ポリプロピレン系樹脂フィルム、コポリエステル系樹脂フィルム、ポリアミド系樹脂フィルム等）であってもよい。

【0082】

特に、本発明の接着剤組成物は、少なくともポリアルキレンアリレート系樹脂フィルム〔特に、ポリエチレンテレフタレート（PET）などのポリ C_{2-4} アルキレンテレフタレート系樹脂フィルム〕を含むラミネート複合フィルムの製造に好適である。通常、無溶剤系接着剤を用いると、ポリアルキレンアリレート系樹脂フィルムを含むラミネート複合フィルムの外観が低下する。しかし、本発明の接着剤組成物を用いると、ポリアルキレンアリレート系樹脂フィルムをラミネートした複合フィルム、例えば、延伸PETフィルム／アルミニウム箔、延伸PETフィルム／アルミ蒸着無延伸ポリプロピレンフィルム、延伸PETフィルム／延伸ナイロンフィルム等の構成を有するラミネート複合フィルムの製造において、200m／分以上の高速でラミネートしても、初期外観及びエージング後の外観共に良好である。

【0083】

接着剤組成物は、40～100℃（好ましくは40～90℃、さらに好ましくは40～85℃）程度の範囲で加温し、適切な粘度にしてラミネート（塗工）するのが好ましい。適切な粘度とは、前記所定の温度において、200～5000

mPa・s、好ましくは300～3000mPa・s、さらに好ましくは400～2000mPa・s程度である。尚、加温が100℃を超えると、塗工される前に、(A)成分と(B)成分との反応による発熱が生じ、加速度的に増粘するため、ラミネート複合フィルムの外観が悪くなることがある。

【0084】

本発明の接着剤組成物の塗布量は、各ラミネート工程において、0.5～5g/m²、好ましくは0.7～3g/m²、さらに好ましくは0.8～3g/m²（特に1～3g/m²）程度である。塗布量が少なすぎると、接着性が充分に発現しないだけでなく、外観不良になる可能性も生じ、また、塗布量が多すぎると、外観が悪くなるだけでなく、フィルムの端部から接着剤が漏出し、ラミネート複合フィルムの製造に支障をきたす可能性がある。特に、本発明の接着剤組成物を用いると、外観が低下し易いラミネート複合フィルム（例えば、前記ポリアルキレンアリレート系樹脂フィルムを含むラミネート複合フィルムなど）であっても、塗布量の調整（例えば、塗布量1～3g/m²）という簡単な操作で、外観を容易に向上できる。

【0085】

本発明のラミネート方法で製造されたラミネート複合フィルムは、通常、20～60℃、好ましくは30～50℃程度で、1時間～10日間、好ましくは1～5日間程度の条件でエージングされる。

【0086】

このようにして得られたラミネート複合フィルムは、各種プラスチックフィルムや金属箔等が強固に接着しているので、種々の分野、例えば、ガスバリア性や耐水性、耐薬品性等が必要とされる各種包装材料に利用することができる。

【0087】

【発明の効果】

本発明によれば、外観に優れたラミネート複合フィルムを簡便に効率よく製造できる。特に、高速でラミネートしても、ラミネート直後及びエージング後共に良好な外観のラミネート複合フィルムを製造することができる。そのため、ラミネート後において、エージング後の複合フィルムの品位を容易に判断でき、複合

フィルムの生産効率を向上できる。また、腰の強いフィルムをラミネートしても良好な外観の複合フィルムを製造できる。

【0088】

【実施例】

以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

【0089】

(製造例1)

ジメチルテレフタレート330.27g、イソフタル酸847.66g、エチレングリコール445.55g、ネオペンチルグリコール121.01g、1,6-ヘキサンジオール411.92g、酢酸亜鉛0.21gをそれぞれ反応器に仕込み、窒素気流下180~220℃でエステル化反応を行った。所定量の水及びメタノールを留出後、アゼライン酸320.12gを加え、180~220℃でエステル化反応を行い、ポリエステルポリオールaを得た。

【0090】

(製造例2)

ジメチルテレフタレート383.8g、イソフタル酸985.06g、エチレングリコール498.94g、ネオペンチルグリコール135.51g、1,6-ヘキサンジオール461.28g、酢酸亜鉛0.24gをそれぞれ反応器に仕込み、窒素気流下180~220℃でエステル化反応を行った。所定量の水及びメタノール留出後、アゼライン酸372.02gを加え、180~220℃でエステル化反応を行い、ポリエステルポリオールbを得た。

【0091】

(製造例3)

イソフタル酸946.21g、エチレングリコール309.59g、ネオペンチルグリコール299.4g、1,6-ヘキサンジオール440.96g、酢酸亜鉛0.2gをそれぞれ反応器に仕込み、窒素気流下180~220℃でエステル化反応を行った。所定量の水を留出後、アジピン酸277.45gを加え、180~220℃でエステル化反応を行い、ポリエステルポリオールcを得た。

【0092】

(製造例4)

アジピン酸1196.61g、1,3-ブタンジオール1131.35g、酢酸亜鉛0.2gをそれぞれ反応器に仕込み、窒素気流下160~220℃でエステル化反応を行い、ポリエステルポリオールdを得た。

【0093】

(製造例5)

イソフタル酸178.6g、1,6-ヘキサンジオール211.86g、1,3-ブタンジオール399.28g、分子量が約1000である3官能ポリプロピレングリコール(武田薬品工業(株)製、アクトコール32-160)734.2g、酢酸亜鉛0.22gをそれぞれ反応器に仕込み、窒素気流下180~220℃でエステル化反応を行った。所定量の水を留出後、アジピン酸650.42g、1,4-ブタンジオール181.49g、ジエチレングリコール38.05gを加え、180~220℃でエステル化反応を行い、ポリエステルポリオールeを得た。

【0094】

(製造例6)

イソフタル酸254.69g、1,3-ブタンジオール570.01g、1,6-ヘキサンジオール302.45g、酢酸亜鉛0.2gをそれぞれ反応器に仕込み、窒素気流下180~220℃でエステル化反応を行った。所定量の水を留出後、アジピン酸927.55g、1,4-ブタンジオール259.09gを加え、180~220℃でエステル化反応を行い、ポリエステルポリオールfを得た。

【0095】

(製造例7)

イソフタル酸671.48g、1,3-ブタンジオール1059.76g、酢酸亜鉛0.2gをそれぞれ反応器に仕込み、窒素気流下180~220℃でエステル化反応を行った。所定の水を留出後、アジピン酸590.68gを加え、180~220℃でエステル化反応を行い、ポリエステルポリオールgを得た。

【0096】

(製造例8)

イソフタル酸720.68g、エチレングリコール193.96g、ネオペンチルグリコール262.28g、1,6-ヘキサンジオール378.76g、ジエチレングリコール150.14g、酢酸亜鉛0.18gをそれぞれ反応器に仕込み、窒素気流下180~220℃でエステル化反応を行った。所定量の水を留出後、アゼライン酸326.6gを加え、180~220℃でエステル化反応を行い、ポリエステルポリオールhを得た。

【0097】

(製造例9)

アジピン酸1196.61g、1,4-ブタンジオール1131.35g、酢酸亜鉛0.2gをそれぞれ反応器に仕込み、窒素気流下180~220℃でエステル化反応を行い、常温で結晶性を示すポリエステルポリオールiを得た。

【0098】

(製造例10)

イソフタル酸647.81g、1,3-ブタンジオール1095.22g、酢酸亜鉛0.2gをそれぞれ反応器に仕込み、窒素気流下180~220℃でエステル化反応を行った。所定の水を留出後、アジピン酸569.86gを加え、180~220℃でエステル化反応を行い、ポリエステルポリオールjを得た。

【0099】

(製造例11)

製造例8で得られたポリエステルポリオールh292.5g、キシリレンジイソシアネート1223.21gをそれぞれ反応器に仕込み、窒素気流下70~80でウレタン化反応を行った。その後未反応のキシリレンジイソシアネートをスミス蒸留によって除去し、ポリイソシアネートkを得た。

【0100】

(製造例12)

ジエチレングリコール99.54g、常温で結晶性を示す分子量約1000のブチレンアジペート(武田薬品工業(株)製、タケラックU-2410)125

0.68 g、分子量が約1000である3官能ポリプロピレングリコール（武田薬品工業(株)製、アクトコール32-160）328.3 gを、分子量が約400である2官能ポリプロピレングリコール（武田薬品工業(株)製、タケラックP-400）250.14 gを、窒素気流70℃で均一混合し、ポリオール成分mを得た。

【0101】

（製造例13）

製造例4で得られたポリエステルポリオールd687.24 g、ジエチレングリコール55.1 g、常温で結晶性を示す分子量約1000のブチレンアジペート（武田薬品工業(株)製、タケラックU-2410）763.6 g、分子量が約1000である3官能ポリプロピレングリコール（武田薬品工業(株)製、アクトコール32-160）416.92 gを、窒素気流下70℃で均一混合し、ポリオール成分nを得た。

【0102】

（製造例14）

製造例6で得られたポリエステルポリオールf805.15 g、ジエチレングリコール73.29 g、常温で結晶性を示す分子量約1000のブチレンアジペート（武田薬品工業(株)製、タケラックU-2410）784.75 g、分子量が約1000である3官能ポリプロピレングリコール（武田薬品工業(株)製、アクトコール32-160）263.68 gを、窒素気流下70℃で均一混合し、ポリオール成分pを得た。

【0103】

（製造例15）

製造例7で得られたポリエステルポリオールg1099.9 g、ジエチレングリコール48.63 g、常温で結晶性を示す分子量約1000のブチレンアジペート（武田薬品工業(株)製、タケラックU-2410）458.29 g、分子量が約1000である3官能ポリプロピレングリコール（武田薬品工業(株)製、アクトコール32-160）320.8 gを、窒素気流下70℃で均一混合し、ポリオール成分qを得た。

【0104】

(製造例16)

製造例10で得られたポリエステルポリオールj 214.15 g、分子量が約1000である2官能ポリプロピレングリコール(武田薬品工業(株)製、タケラックP-22) 557.6 g、分子量が約1000である3官能ポリプロピレングリコール(武田薬品工業(株)製、アクトコール32-160) 97.58 g、常温で結晶性を示す分子量約1000のブチレンアジペート(武田薬品工業(株)製、タケラックU-2410) 278.8 g、ジフェニルメタンジイソシアネート139.54 gをそれぞれ反応器に仕込み、窒素気流下70~80℃でウレタン化反応を行い、ポリウレタンポリオールであるポリオール成分rを得た。

【0105】

(製造例17)

製造例11で得られたポリソシアネートk 300 gと、脂肪族ポリイソシアネートの多量体の変性体であるポリイソシアネート(武田薬品工業(株)製、タケネートD-177N) 200 gとを窒素雰囲気下70℃で均一混合し、ポリイソシアネート成分Aを得た。

【0106】

(製造例18)

キシリレンジイソシアネート632.12 g、常温で結晶性を示す分子量約1000のブチレンアジペート(武田薬品工業(株)製、タケラックU-2410) 839.75 g、ジエチレングリコール89.12 g、ベンゾイルクロライド0.06 gをそれぞれ反応器に仕込み、窒素気流下70~80℃でウレタン化反応を行い、反応終了後、脂肪族ポリイソシアネートの多量体の変性体であるポリイソシアネート(武田薬品工業(株)製、タケネートD-170N) 390.25 gを加え、窒素気流下70~80℃で均一混合してポリイソシアネート成分Bを得た。

【0107】

(製造例19)

キシリレンジイソシアネート582.94 g、常温で結晶性を示す分子量約1

000のブチレンアジペート（武田薬品工業(株)製、タケラックU-2410）968.02g、ジエチレングリコール102.73g、ベンゾイルクロライド0.06gをそれぞれ反応器に仕込み、窒素気流下70～80℃でウレタン化反応を行い、反応終了後、脂肪族ポリイソシアネートの多量体の変性体であるポリイソシアネート（武田薬品工業(株)製、タケネートD-170HN）291.88gを加え、窒素気流下70～80℃で均一混合してポリイソシアネート成分Cを得た。

【0108】

（製造例20）

キシリレンジイソシアネート641.07g、常温で結晶性を示す分子量約1000のブチレンアジペート（武田薬品工業(株)製、タケラックU-2410）454.21g、ジエチレングリコール144.61g、分子量が約1000である3官能ポリプロピレングリコール（武田薬品工業(株)製、アクトコール32-160）317.95g、ベンゾイルクロライド0.06gをそれぞれ反応器に仕込み、窒素気流下70～80℃でウレタン化反応を行い、反応終了後、脂肪族ポリイソシアネートの多量体の変性体であるポリイソシアネート（武田薬品工業(株)製、タケネートD-170HN）389.46gを加え、窒素気流下70～80℃で均一混合してポリイソシアネート成分Dを得た。

【0109】

（製造例21）

キシリレンジイソシアネート630.22g、常温で結晶性を示す分子量約1000のブチレンアジペート（武田薬品工業(株)製、タケラックU-2410）837.23g、ジエチレングリコール88.85g、ベンゾイルクロライド0.06gをそれぞれ反応器に仕込み、窒素気流下70～80℃でウレタン化反応を行い、反応終了後、脂肪族ポリイソシアネートの多量体の変性体であるポリイソシアネート（武田薬品工業(株)製、タケネートD-170HN）389.07gを加え、窒素気流下70～80℃で均一混合してポリイソシアネート成分Eを得た。

【0110】

(製造例 22)

キシリレンジイソシアネート 648.81 g、製造例 9 で得られたポリエステルポリオール i 377.09 g、ジエチレングリコール 57.17 g、分子量が約 1000 である 3 官能ポリプロピレングリコール (武田薬品工業 (株) 製、アクトコール 32-160) 301.68 g、分子量が約 400 である 2 官能ポリプロピレングリコール (武田薬品工業 (株) 製、タケラック P-400) 172.39 g、ベンゾイルクロライド 0.06 g をそれぞれ反応器に仕込み、窒素気流下 70~80℃ でウレタン化反応を行い、反応終了後、脂肪族ポリイソシアネートの多量体の変性体であるポリイソシアネート (武田薬品工業 (株) 製、タケネート D-170HN) 389.28 g を加え、窒素気流下 70~80℃ で均一混合してポリイソシアネート成分 F を得た。

【0111】

(製造例 23)

キシリレンジイソシアネート 607.05 g、常温で結晶性を示す分子量約 1000 のブチレンアジペート (武田薬品工業 (株) 製、タケラック U-2410) 672.04 g、ジエチレングリコール 118.86 g、分子量が約 1000 である 3 官能ポリプロピレングリコール (武田薬品工業 (株) 製、アクトコール 32-160) 156.81 g、ベンゾイルクロライド 0.6 g をそれぞれ反応器に仕込み、窒素気流下 70~80℃ でウレタン化反応を行い、反応終了後、脂肪族ポリイソシアネートの多量体の変性体であるポリイソシアネート (武田薬品工業 (株) 製、タケネート D-170HN) 388.69 g を加え、窒素気流下 70~80℃ で均一混合してポリイソシアネート成分 G を得た。

【0112】

(製造例 24)

キシリレンジイソシアネート 675.33 g、常温で結晶性を示す分子量約 1000 のブチレンアジペート (武田薬品工業 (株) 製、タケラック U-2410) 434.99 g、ジエチレングリコール 138.48 g、分子量が約 1000 である 3 官能ポリプロピレングリコール (武田薬品工業 (株) 製、アクトコール 32-160) 304.49 g、ベンゾイルクロライド 0.06 g をそれぞれ反

応器に仕込み、窒素気流下70～80℃でウレタン化反応を行い、反応終了後、脂肪族ポリイソシアネートの多量体の変性体であるポリイソシアネート（武田薬品工業（株）製、タケネートD-170HN）388.32gを加え、窒素気流下70～80℃で均一混合してポリイソシアネート成分Hを得た。

【0113】

（製造例25）

ジフェニルメタンジイソシアネート556.76g、分子量が約2000である2官能ポリプロピレングリコール（武田薬品工業（株）製、タケラックP-21）321.5g、分子量が約2000である2官能のエチレンオキシド-プロピレンオキシド共重合体であるポリオール（武田薬品工業（株）製、タケラックP-24）208.11g、分子量が約1000である3官能ポリプロピレングリコール（武田薬品工業（株）製、アクトコール32-160）112.53g、分子量が約500である3官能ポリプロピレングリコール（武田薬品工業（株）製、アクトコールG-530）47.65g、ベンゾイルクロライド0.04gをそれぞれ反応器に仕込み、窒素気流下70～80℃でウレタン化反応を行い、ポリイソシアネート成分Jを得た。

【0114】

（実施例及び比較例）

前記製造例で得られたポリエステルポリオールa、b、c及びe、ポリオール成分m、n、p、q及びr、下記のポリオール成分s、ポリイソシアネート成分A～H及びJ、下記のポリイソシアネート成分K及びL、並びに下記の各種添加剤を、表1に示すように配合して、ラミネート用接着剤を調製した。次いで、得られたラミネート用接着剤を使用して、下記の方法でラミネート複合フィルムを作製した後、それぞれの複合フィルムについて、下記の方法で外観評価を行った。結果を表1に示す。

【0115】

〔ポリオール成分〕

・ポリオール成分s：常温で結晶性を示す分子量が約2000のポリ-ε-カプロラクトンジオール（ダイセル化学工業（株）製、プラクセル220N）。

【0116】

〔ポリイソシアネート成分〕

- ・ポリイソシアネート成分K：武田薬品工業（株）製、タケネートA-65
- ・ポリイソシアネート成分L：脂肪族3官能ポリイソシアネート化合物（日本ポリウレタン工業（株）製、コロネートHX）。

【0117】

〔各種添加剤〕

- ・シリコーンオイル（消泡剤）：東レ・ダウコーニング・シリコーン（株）製、SH200 350cs
- ・エポキシ樹脂：三井化学（株）製、EPOMIK R-302
- ・シランカップリング剤1：（株）信越シリコーン製、KBE-403
- ・シランカップリング剤2：（株）信越シリコーン製、KBE-603
- ・リン酸：和光純薬工業（株）製。

【0118】

〔ラミネート複合フィルムの作製〕

実施例及び比較例のラミネート用接着剤を無溶剤ラミネーター（岡崎機械工業（株）製、ノンソルラミネーターTNS-400-200）で、白色印刷PETフィルム（厚み $12\mu\text{m}$ 、印刷インキ：東洋インキ製造（株）製、NEW LPスーパー R630 白 1液）に塗布量 $1.8\sim 2.2\text{g}/\text{m}^2$ になるように、ラミネート速度 $200\text{m}/\text{分}$ で塗布し、アルミニウム箔（厚み $15\mu\text{m}$ ）と 100m ほど貼り合わせ、PETフィルム／アルミニウム箔の2層からなるラミネート複合フィルムを作製した。

【0119】

〔外観の評価〕

作製したラミネート複合フィルムのラミネート直後の外観を観察した後、ラミネート複合フィルムの巻物を、 40°C 、2日間の条件でエージングした。エージング終了後、かかる巻物を 30m 程巻き戻し、その部分の外観を観察し、エージング後の外観を評価した。外観は下記の基準で評価した。尚、ラミネート直後の外観とは、ラミネート終了後5分以内の外観であることを意味する。

【0120】

(ラミネート直後)

○：濡れていないような細かいドットが有る

×：濡れていないような大きいドットが有る

(エージング後)

○：均一に濡れていて良好な外観

△：均一に濡れているが、濡れていないようなドットが僅かに有る

×：濡れていないようなドットが大量に有る

【0121】

【表1】

表1

	実施例											比較例			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	1	2	3	4
ポリア成分の種類	b	n	e	e	e	e	p	q	q	q	r	a	c	m	s
ポリア成分の重量部	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
消泡剤(重量部)	0.1	0.1	0.05	0.05	0.05	—	0.05	0.05	0.05	0.05	0.15	0.1	—	0.1	—
添加剤	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	—	—	—
イボ樹脂	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
カブリング剤1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0.5	0.5	1.5	1	—
カブリング剤2	0.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.2	0.5	—	—
リン酸	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.1	0.05	0.05	0.05	—
ポリイソシアネート成分の種類	B	F	F	D	E	E	G	E	D	H	J	A	K	C	L
ポリイソシアネート成分の重量部	90	154	154	154	154	154	154	167	167	167	80	65	50	154	20
70℃粘度	1400	460	650	800	500	500	640	490	660	660	790	1860	660	650	350
(mPa. s)	2100	640	900	1050	670	670	880	670	910	910	1600	2570	850	910	400
結晶性成分含量(%)	20.4	27.2	11.7	14.1	26.1	26.1	36.8	35.7	23.4	22.8	11.9	0	0	55.4	83.3
芳香環濃度(mmol/g)	2.52	1.07	1.27	1.25	1.24	1.24	1.13	1.50	1.52	1.58	2.25	2.89	2.08	0.965	0
ラミネート直後外観	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	○	○
エージング後外観	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	△	△	×

【0122】

表1の結果から明らかなように、本発明の接着剤組成物を用いると、ラミネー

ト直後及びエージング後共に良好な外観のラミネート複合フィルムが得られるが、比較品の接着剤組成物を用いると、ラミネート直後又はエージング後の少なくとも一方でドットが発生し、外観が不良となる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

図 1 はラミネート複合フィルムの製造方法を説明するための無用剤系ラミネーターの概略図である。

【符号の説明】

- 1, 2…タンク
- 3…ミキサー
- 4…接着剤
- 5…ドクターロール
- 6…メタリングロール
- 7…コーティングロール
- 8…加圧ロール
- 9…接着剤塗工フィルム
- 10…フィルム
- 11…ラミロール
- 12…ニップロール
- 13…ラミネート複合フィルム

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 外観に優れたラミネート複合フィルムを簡便に効率よく製造する。

【解決手段】 ポリオール成分（A）とポリイソシアネート成分（B）とを含む組成物において、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール及びポリウレタンポリオールからなる群より選択された少なくとも一種の結晶性ポリオール成分を、前記（A）及び（B）成分の総量中3～50重量％の割合で含有させて、2液硬化型無溶剤系接着剤組成物を調製する。この接着剤組成物は、（A）成分と（B）成分とを混合した直後の70℃での粘度が100～1500mPa・s（特に100～1000mPa・s）程度であって、70℃で10分間保持した後の粘度の増加率が、混合直後の粘度に対して120％以下である。

【選択図】 なし

【書類名】 出願人名義変更届

【整理番号】 KB00-034

【提出日】 平成13年 6月14日

【あて先】 特許庁長官殿

【事件の表示】

 【出願番号】 特願2001- 52353

【承継人】

 【識別番号】 501140544

 【氏名又は名称】 三井武田ケミカル株式会社

 【代表者】 西野 建一

【承継人代理人】

 【識別番号】 100103517

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 岡本 寛之

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 045702

 【納付金額】 4,200円

【提出物件の目録】

 【包括委任状番号】 0107767

 【物件名】 譲渡証書 1

 【援用の表示】 平成4年特許願第063545号の出願人名義変更届に
添付のものを援用する。

【ブルーフの要否】 要

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002934]

1. 変更年月日 1992年 1月22日

[変更理由] 住所変更

住 所 大阪府大阪市中央区道修町四丁目1番1号

氏 名 武田薬品工業株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [501140544]

1. 変更年月日 2001年 4月 6日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区霞ヶ関3-2-5
氏 名 三井武田ケミカル株式会社